



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 20/04, 251/00, A61L 15/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/64485 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. Dezember 1999 (16.12.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03705 (22) Internationales Anmeldedatum: 28. Mai 1999 (28.05.99) (30) Prioritätsdaten: 198 25 486.5 8. Juni 1998 (08.06.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): STOCKHAUSEN GMBH & CO. KG [DE/DE]; Bäckerpfad 25, D-47805 Krefeld (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRUHN, Christoph [DE/DE]; Hohenbudbergerstrasse 62, D-47229 Duisburg (DE). HERRMANN, Edgar [DE/DE]; Sassenfeld 32, D-41334 Nettetal (DE). ISSBERNER, Jörg [DE/DE]; Im Stillen Winkel 17, D-47804 Krefeld (DE). KERSTEN, Dagmar [DE/DE]; Uerdinger-Strasse 53, D-40668 Meerbusch (DE). MERTENS, Richard [DE/DE]; Dahlerdyk 116a, D-47803 Krefeld (DE). WERNER, Georg [DE/DE]; Ingerstrasse 31, D-47918 Tönisvorst (DE). (74) Anwalt: KUTZENBERGER, Helga; Kutzenberger & Wolff, Theodor-Heuss-Ring 23, D-50668 Köln (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: WATER-ABSORBING POLYMERS WITH SUPRAMOLECULAR HOLLOW MOLECULES, METHOD FOR PRODUCING THEM AND USE OF THE SAME (54) Bezeichnung: WASSERABSORBIERENDE POLYMERE MIT SUPRAMOLEKULAREN HOHLRAUMMOLEKÜLEN, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG (57) Abstract The invention relates to absorbent polymers based on optionally partially neutralised, monoethylenically unsaturated, acid group-carrying monomers. The surfaces of said polymers are re-cross-linked. The inventive polymers also have cyclodextrines and/or cyclodextrine derivatives which are covalently and/or ionically bonded and/or included therein. (57) Zusammenfassung Absorptionsfähige Polymerisate auf Basis von gegebenenfalls teilneutralisierten, monoethylenisch ungesättigten, Säuregruppen tragenden Monomeren, die Oberflächen nachvernetzt sind, und Cyclodextrine und/oder Cyclodextrinderivate kovalent und/oder ionisch gebunden und/oder darin eingeschlossen aufweisen.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

**Wasserabsorbierende Polymere mit supramolekularen Hohlraum-molekülen,
Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung**

Die Erfindung betrifft Absorptionsmittel, vorzugsweise für Wasser und wässrige Flüssig-
5 keiten, auf Basis wässrige Flüssigkeiten absorbierende Polymerisate, in welchen Cyclo-
dextrine oder Cyclodextrinderivate ionisch, kovalent oder durch mechanische Einschlüsse
eingebunden sind.

Bei den kommerziell verfügbaren superabsorbierenden Polymeren handelt es sich im
10 Wesentlichen um vernetzte Polyacrylsäuren, vernetzte Stärke/Acrylsäure-Propfcopoly-
merisate, vernetzte hydrolysierte Stärke/Acrylnitril-Propfcopolymerisate, vernetztes
Poly(maleinsäureanhydrid-co-isobutylen) oder Mischungen verschiedener vorgenannter
vernetzter Polymere, bei denen die Carboxylgruppen teilweise mit Natrium- und/oder
Kalium-Ionen neutralisiert sind.

15

Solche Polymere finden ihren Einsatz z.B. in Hygieneartikeln, die Körperflüssigkeiten wie
z.B. Urin aufsaugen können oder in Materialien zur Umhüllung von Kabeln. Dort nehmen
sie unter Quellung und Ausbildung von Hydrogelen große Mengen an wäßrigen Flüssig-
keiten und Körperflüssigkeiten, wie z.B. Urin oder Blut auf. Ferner ist es notwendig, daß
20 die aufgenommene Flüssigkeitsmenge unter dem anwendungstypischen Druck zurückge-
halten wird. Im Zuge der technischen Weiterentwicklung der superabsorbierenden Poly-
mere hat sich das Anforderungsprofil an diese Produkte über die Jahre hinweg deutlich
verändert. Bisher wurde die Entwicklung von Superabsorbentern besonders im Hinblick auf-
genommener Flüssigkeitsmenge und der Druckstabilität forciert.

25 Diese vernetzten Polymerisate auf Basis säuregruppenhaltiger Monomere werden durch
die Verwendung eines oder mehrerer Vorvernetzer und einem oder mehrerer Nachver-
netzer erhalten, und zeigen bislang nicht erreichte Eigenschaftskombinationen aus hoher
Retention, hoher Absorption unter Druck, niedrigen löslichen Anteilen und einer schnellen
Flüssigkeitsaufnahme. Eingesetzt in Hygieneartikeln haben diese vernetzten Polymerisate
30 den Vorteil, daß die ausgeschiedenen Flüssigkeiten, einmal von dem Polymerisat aufgeso-
gen, keinen Hautkontakt mehr herstellen können. Hautschädigungen wie z.B. Windelder-
matitis können so im Wesentlichen vermieden werden. Der Komfort kann zusätzlich ge-
steigert werden, indem geruchsbelästigende Verbindungen absorbiert werden.

Laut Römpp Chemie Lexikon "unterliegt der Gehalt an Harn-Inhaltsstoffen physiologischen Schwankungen; manche Substanzen werden auch in tagesperiodisch wechselnden Konzentration ausgeschieden, so daß genauere Angaben über die Zusammensetzung des Harns sich stets auf den sog. 24-Stunden-Harn beziehen. Dieser enthält beim gesunden Erwachsenen z.B. Harnstoff (durchschnittlich 20 g), Harnsäure (0,5 g), Kreatinin (1,2 g), Ammoniak (0,5 g), Aminosäuren (2 g), Proteine (60 mg), reduzierende Substanzen (0,5 g, davon etwa 70 mg D-Glucose od. Harnzucker), Zitronensäure (0,5 g) u.a. org. Säuren sowie einige Vitamine (C, B¹² u.a.). An anorganischen Ionen liegen vor: Na⁺ (5,9 g), K⁺ (2,7 g), NH₄⁺ (0,8 g), Ca²⁺ (0,5 g), Mg²⁺ (0,4 g), Cl⁻ (8,9 g), PO₄³⁻ (4,1 g), SO₄²⁻ (2,4 g). Der Trockengehalt liegt zwischen 50 u. 72 g. Als flüchtige Komponenten des Harns wurden u.a. Alkylfurane, Ketone, Lactone, Pyrrol, Allylisothiocyanat und Dimethylsulfon erkannt. Es handelt sich bei den flüchtigen Komponenten meist um Moleküle mit einer Molmasse unter ca. 1000 g/mol, die einen hohen Dampfdruck aufweisen.

15

Flüchtige Komponenten des Harns wurden u. a. auch von A. Zlatkis et al. (Anal. Chem. Vol. 45, 763ff.) untersucht. Bekannt ist weiterhin, daß nach Verzehr von Spargel die Konzentration von organischen schwefelhaltigen Verbindungen im Humanurin zunimmt (R. H. Waring, Xenobiotika, Vol 17, 1363ff.). Bei Patienten, die bestimmten Diäten unterliegen, und allgemein bei Patienten die bestimmte Medikamente einnehmen oder bei älteren Menschen, mit nachlassender Nierenfunktion kann der Harn geruchsbelästigende Inhaltsstoffe mit sich führen. Bei Patienten mit Urin-Inkontinenz werden vermehrt Ureasen ausgeschieden, die den im Harn befindlichen Harnstoff umsetzen und so giftiges Ammoniak freisetzen. Bekannt ist ferner eine krankhafte Veränderungen, die Fisch-Geruch-Syndrom genannt wird. Sie beruht auf vermehrter Ausscheidung von quartären Ammoniumverbindungen.

25

Bisherige Ansätze, um bei Inkontinenzprodukten eine Geruchsverminderung zu erzielen, beruhen auf einer Reduzierung der freien Ammoniak-Konzentration. Dazu gibt es grundsätzlich zwei Ansätze: Verhinderung der zusätzlichen Ammoniak-Produktion aus Harnstoff-Abbau durch geeignete Urease-Hemmer (A. Norberg et al. Gerontology, 1984, 30, 261ff) oder durch Protonierung von freiem Ammoniak und Bindung desselben als Ammoniumsalz von Carboxylaten. Nachteilig ist bei diesen Verfahren, daß sich im

30

wesentlichen nur Ammoniak und andere stickstoffhaltige Komponenten kontrollieren lassen; geruchsbelästigende Verbindungen ohne basische Gruppierungen, z.B. Thiole, werden weiterhin in den Dampfraum eintreten können.

Dem Fachmann ist bekannt, daß gewisse Hohlraum-Moleküle, auch endohedrale oder konkave Moleküle genannt, andere, meist kleinere, sogenannte Gastmoleküle aufnehmen können und somit einen Wirt/Gastkomplex bilden. Durch diese Komplexbildung werden die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Gast- und des Wirtmoleküls beeinflußt. Zu diesen hohlraumbildenden Molekülen gehören Cyclodextrine.

Cyclodextrine entstehen beim Abbau von Stärke durch *Bacillus macerans* oder *Bacillus circulans* unter Einwirkung von Cyclodextringlycosyltransferase. Sie bestehen aus 6, 7, 8 oder 9 zu einem Zyklus α -1,4-verknüpften Glucose-Einheiten (α , β bzw. γ , Cyclodextrine). Sie sind in der Lage, hydrophobe Gastmoleküle in wechselnden Mengen bis zur Sättigung einzuschließen ("molekulare Verkapselung"), z.B. Gase, Alkohole oder Kohlenwasserstoffe. Die Anwendungen von Cyclodextrinen als Wirtmolekül werden in dem Werk von J. Szejtli (Cyclodextrin Technology, Kluwer Academic Publishers, 1988) umfassend referiert.

Es ist auch bereits bekannt, cyclodextrinhaltige Polymere herzustellen. So werden in EP-A-0 483 380 cyclodextrinhaltige Polymere durch Copolymerisation von Aldehydgruppen tragenden Cyclodextrinen mit Polyvinylalkohol erhalten.

Aus der US-A-5,360,899 sind vernetzte, wasserquellbare, hydrophile Perlpolymerisate aus Hydroxyalkylcyclodextrinen und Vernetzern vom Typ Epichlorhydrin oder Polyepoxiden bekannt. Da diese Vernetzer ein carcinogenes Potential besitzen, ist der Einsatz solcher Produkte in Hygieneartikel nicht möglich. Diese durch Polymerisation immobilisierten Cyclodextrine werden in chromatographischen Trennsäulen als Füll- und Trennmaterial verwendet.

Aus US-A-5,357,012 sind weiterhin wasserquellbare, hydrophile Perlpolymerisate aus Glycidyl- oder Methacrylatgruppen tragenden Cyclodextrinen und gegebenenfalls weiteren Comonomeren, wie z. B. Hydroxyethylacrylat, bekannt. Auch diese durch Polymerisation

immobilisierten Cyclodextrine werden in chromatographischen Trennsäulen als Füll- und Trennmaterial verwendet.

In DE-A-195 20 989 wird die kovalente Anbindung von reaktiven, mindestens einen
5 stickstoffhaltigen Heterocyclus aufweisenden Cyclodextrinderivaten an Polymere, die
mindestens eine nukleophile Gruppe tragen, beschrieben. Polymere, die nach dieser
Methode mit Cyclodextrinen verknüpft werden, müssen nukleophile Gruppen, wie OH-,
NH-, oder SH-Gruppen aufweisen. Auch werden polymerisierbare Cyclodextrinderivate
erwähnt, die nach geeigneter Modifizierung mit anderen Monomeren z.B. ethylenisch un-
10 gesättigten Monomeren copolymerisiert werden. In dieser Veröffentlichung wird darauf
hingewiesen, daß die Produkte nach den o.g. US-Patentschriften US 5,357,012 und US
5,360,899 den Nachteil aufweisen, daß der Cyclodextrineinbau räumlich nur sehr schwer
gesteuert werden kann und daß die im Innern der Polymeren fixierten Cyclodextrine für
eine Nutzung nicht mehr zur Verfügung stehen. Der Einsatz der Cyclodextrinderivate
15 aufweisenden Polymere als superabsorbierende Materialien wird nicht erwähnt.

Der Einsatz von Cyclodextrinen in Hygieneprodukten ist aus EP-A-806 195, WO
94/22501 und WO 94/22500 u. a. bekannt. Dabei werden die Cyclodextrine zur Geruchs-
bindung eingesetzt. Soweit die Cyclodextrine bzw. Cyclodextrinkomplexe mit dem pul-
20 verformigen Absorptionsmittel nicht verbunden sind, kann es bei der Lagerung oder dem
Transport des Hygieneartikels zu Entmischungen kommen. Dies führt dazu, daß die
Effektivität der Cyclodextrine als Geruchsbindungsmittel durch die Entmischung zwischen
Absorptionsmittel und Cyclodextrinen verloren gehen kann.

25 Um eine bessere Haftung auf den pulverförmigen Absorptionsmitteln zu erlangen, lehrt die
WO 94/22501 Cyclodextrin mit Polyethylenglykolen oder anderen linearen Polymeren in
der "Schmelze" oder in Lösung zu versetzen und dann auf das pulverförmige Absorp-
tionsmittel aufzusprühen. Dem Fachmann ist jedoch bekannt, daß sich lineare Polymere
besonders bevorzugt in den Cyclodextrin-Hohlraum "einfädeln". Dies macht man sich in
30 der Supramolekularen Chemie vorteilhaft zu Nutze, um z.B. Rotaxane oder Catenane her-
zustellen (vgl. dazu die Schriften US 5538655, G. Wenz, Angew. Chem. 1994, 106, 851).
Die linearen Polymere haben typischerweise ein Molgewicht (M_w) von über 200. Geeig-
nete Polymere sind z.B. auch Polyethylenglycol (PEG), Polypropylenoxid (PEO) und

Polyethylenimin. Auf einer linearen Polymerkette lassen sich mehrere Cyclodextrine gleichzeitig auffädeln; Harada et al. (J. Org. Chem. 58, 1993, 7524-28) berichten, daß sich 20 Cyclodextrine auf einem Polyethylenglycol mit einer mittleren Molekularmasse von 2000 g/mol auffädeln lassen. Daher ist das beschriebene Verfahren aus WO 94/22501 be-
5
sonders nachteilig, weil die Cyclodextrin-Hohlräume nach dieser Vorbehandlung mit einem Polyethylenglycol nicht mehr quantitativ zur Aufnahme von geruchsbelästigenden Verbindungen zu Verfügung stehen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Polymerisate mit der Fähig-
10
keit zur Absorption von Wasser oder wässrigen Flüssigkeiten und mit der Fähigkeit zur Bindung von geruchsbelästigenden, organischen Verbindungen, wie sie z.B. im Harn oder anderen Ausscheidungsflüssigkeiten des Körpers vorkommen, zur Verfügung zu stellen sowie Verfahren zu deren Herstellung.

15
Diese sollten die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen und möglichst gleichmäßige, deutliche Reduzierung der im Anwendungsfall abgegebenen gasförmigen, geruchsbelästigenden Verbindungen ermöglichen. Darüber hinaus sollte auch erreicht werden, daß eine weitgehend stabile Verteilung der geruchsbindenden Komponente mit dem Absorptionsmittel vorliegt, d. h. eine Entmischung vor und während der Anwendung
20
möglichst vermieden wird. Außerdem sollte die Anbindung der geruchsbindenden Komponente nicht unter Verwendung carcinogener oder anderweitig gesundheitsschädlicher Substanzen erfolgen. Desweiteren sollte die Wirksamkeit der geruchsbindenden Komponente im Absorptionsmittel unabhängig davon sein, ob sie sich im Innern des Polymers oder an dessen Oberfläche befindet.

25
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch Bereitstellung von Polymerisaten auf Basis von vernetzten, gegebenenfalls teilneutralisierten Säuregruppen tragenden Monomeren gelöst, die Cyclodextrine und/oder deren Derivate ionisch und/oder kovalent gebunden und/oder darin eingeschlossen enthalten.

30
Aufgrund der erfindungsgemäßen Anbindung an das vorzugsweise pulverförmige Polymerisat, ist die Cyclodextrinkomponente durch die aufzusaugende Flüssigkeit nur noch in vermindertem Umfang extrahierbar bzw. im trockenen Zustand nur noch vermindert ent-

mischbar. Überraschenderweise zeigt das erfindungsmäße Polymerisat trotz der engen Verknüpfung mit dem vernetzten, Säuregruppen tragenden Absorber eine ausgezeichnete Geruchsbindung, die im Vergleich zu ungebundenem Cyclodextrin noch verstärkt ist. Insbesondere zeigen die absorptionsfähigen Polymerisate auch dann sehr gute Geruchsbin-

5 dung, wenn das Cyclodextrin im Innern des Absorbers fixiert ist. Dies ist durch eine effektive Verringerung der Gas-Konzentration von geruchsbelästigenden Stoffen nachzuweisen.

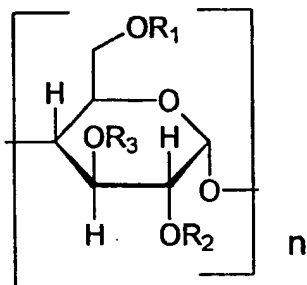
Darüber hinaus eignen sich die erfindungsgemäßen Polymerisate hervorragend zur Einlagerung von Wirkstoffen, wobei diese Wirkstoffe im Anwendungsfall gegebenenfalls

10 wieder kontrolliert abgegeben werden können. Die Haltbarkeit empfindlicher Wirkstoffe wird durch die Einlagerung in die erfindungsgemäßen Absorptionsmittel deutlich verbessert.

Erfindungsgemäß eignen sich Cyclodextrine des Typs α , β , γ sowie deren Derivate.

15

Die Cyclodextrine weisen die folgende, wiederkehrende Struktur auf



Die Anhydroglykoseeinheiten sind zyklisch zu Ringen glykosionisch verbunden, wobei die Reste R_1 bis R_3 gleich oder verschieden, für H oder C_1 - C_4 -Alkyl und α -Cyclodextrin $n=6$,

20 β -Cyclodextrin: $n = 7$, γ -Cyclodextrin: $n= 8$, δ -Cyclodextrin: $n=9$ ist.

Bei Cyclodextrinderivaten sind pro Einheit (R_1 - R_3) n verschiedene Substituenten möglich, die gleich oder verschieden sein können.

Als Derivate kommen vor allem solche in Betracht, die eine chemische Verknüpfung

25 durch ionische oder kovalente Bindung mit dem Säuregruppen tragenden Monomeren oder den entsprechenden Polymeren ermöglichen. Kovalente Verknüpfungen sind bevorzugt über C-C-Bindungen, wie beispielsweise mit Cyclodextrinderivaten, die ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen, die bereits bei der Polymerisation der Monomeren ko-

valent in die Polymerkette eingebunden werden. Solche Gruppen sind beispielsweise (Meth)acryl-, (Meth)allyl- und/oder Vinylgruppe. Andererseits ist es erfindungsgemäß auch möglich, die Cyclodextrinkomponente nach der Polymerisation kovalent durch Ether-, Amid- oder Estergruppen an die Polymere der ethylenisch ungesättigten Monomeren anzuknüpfen.

Die ionische Anbindung der Cyclodextrinderivate kann durch anionische oder kationische Gruppen, wobei die kationischen Gruppen bevorzugt sind, erfolgen. Vielfach ist es von Vorteil, wenn die Cyclodextrinmoleküle mehrfach mit ionischen Gruppen substituiert sind.

10 Beispiele für anionische Gruppen sind Carboxylat-, Sulfat- und Sulfonatgruppen. Beispiele für kationische Gruppen sind quaternäre stickstoffhaltige Gruppen.

Ionische Cyclodextrine können durch Reaktion von Cyclodextrinderivaten mit reaktiven Verbindungen wie z.B. Chloressigsäure, Natriumchloracetat, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Bersteinsäureanhydrid hergestellt werden. In wässriger Lösung tragen derartige Umsetzungsprodukte z.B. Carboxymethylcyclodextrin im basischen eine negative Ladung durch die Carboxylat-Gruppierung.

Erfindungsgemäß zu verwendende Cyclodextrinderivate mit mindestens einem stickstoffhaltigen Heterocyclus lassen sich der Lehre der DE-A-19520989 herstellen, deren Offenbarung hiermit als Referenz eingeführt wird. Es lassen sich so Cyclodextrinderivate erhalten, die noch eine gegenüber nukleophilen Gruppen aktive Gruppe enthalten. Diese Derivate können direkt mit Polymeren, die ihrerseits nukleophile Gruppen tragen reagieren. Beispiele für nukleophile Gruppen sind: -OH, -NH, oder SH-Gruppen.

25 Weitere chemisch modifizierte, erfindungsgemäß einzusetzende Cyclodextrinderivate lassen sich erhalten wie in A. P. Croft und R. A. Bartsch, Tetrahedron Vol. 39, No. 9 S.1417-1473 beschrieben. Sie werden erhalten durch Reaktion von stickstoffhaltigen Verbindungen, die mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisen, die in der Lage ist, mit den Hydroxylgruppen der Cyclodextrine zu Ether, Ester oder Acetalgruppen zu reagieren.

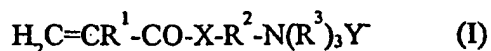
30

Besonders bevorzugt sind kationische Cyclodextrine wie sie in Ch. Roussel, A. Favrou, Journal of Chromatography A, 704 (1995), 67-74 beschrieben sind. Sie werden erhalten

durch Umsetzung von Cyclodextrin mit z.B. N-(3-Chlor-2-hydroxypropyl)-N,N,N-trimethylamoniumchlorid. Die in dieser Veröffentlichung beschriebenen Cyclodextrine haben einen Substitutionsgrad von 0,2.

- 5 Die erfindungsgemäß einsetzbaren ionischen Cyclodextrine mit mindestens einem stickstoffhaltigen aliphatischen Rest lassen sich beispielsweise auch nach den in den US 3740391, 4153585 und 4638058 beschriebenen Verfahren herstellen. Die Offenbarung der genannten Vorveröffentlichungen wird hiermit als Referenz eingeführt.
- 10 Als geeignete Monomere seien beispielweise genannt: N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid und N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid oder deren durch Umsetzung mit Alkylhalogeniden erhaltenen quaternären Derivate. Bevorzugt Verwendung finden N,N-Dimethylaminoethylacrylat (ADAME bzw. ADAME-quat.) und
- 15 N,N-Dimethylaminopropylacrylamid (DIMAPA bzw. DIMAPA-quat.).

Dabei erfolgt die Umsetzung mit Verbindung der Formel I:



20

in der $\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3$

$\text{R}^2 = \text{C}_2 - \text{C}_4$ -Alkylengruppe

$\text{R}^3 = \text{H}, \text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkylgruppe

$\text{X} = \text{O}, \text{NH}$

25

$\text{Y} = \text{Cl}, \text{SO}_4,$

Der durchschnittliche Substitutionsgrad pro Anhydroglukoseeinheit (DS-Wert) läßt sich für stickstoffhaltige Substituenten nach literaturbekannten Methoden über Elementaranalyse, wie sie beispielsweise in US 5,134,127 und US 3,453,257 für schwefel- bzw. stickstoffhaltige Substituenten beschrieben ist, bestimmen. Mit den in US 3,740,391, 4,153,585

30 beschriebenen Synthesemethoden läßt sich der DS-Wert in weiten Grenzen variieren.

Pro Anhydroglykoseeinheit eines Cyclodextrins sind 3 Hydroxylgruppen zu weiteren Reaktionen befähigt. Daher kann der Substitutionsgrad z.B. im Falle des β -Cyclodextrins maximal zwischen 0,05 und 3 liegen. Ein Substitutionsgrad unter 0,05 bedeutet, daß eine Mischung aus nicht-modifizierten Cyclodextrin und chemisch modifizierten Cyclodextrin

5 vorliegt.

Erfindungsgemäß beträgt der Substitutionsgrad (DS) der Cyclodextrinderivate 0,005-2, bevorzugt 0,05-1,5.

- Ferner können die Cyclodextrine, außer den zuvor erwähnten, für die Anbindung an das
- 10 Polymerisat erforderliche Gruppen, weitere, dem Polymerisat gegenüber nicht reaktive Substituenten enthalten. Dazu zählen beispielsweise Umsetzungsprodukte von Cyclodextrinen mit Alkylierungsmitteln, wie z. B. C₁- bis C₂₂-Alkylhalogeniden, z.B. Methylchlorid, Ethylchlorid, Butylchlorid, Butylbromid, Benzylchlorid, Laurylchlorid, Stearylchlorid oder Dimethylsulfat oder Umsetzungsprodukte von Cyclodextrinen mit Alkylenoxiden, wie z.
- 15 B. Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Styroloxid.

Die erfindungsgemäß einzusetzende Menge an Cyclodextrinen oder deren Derivate, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymerisats, beträgt 0,01-50 Gew.%, bevorzugt 0,1-30 Gew.%, besonders bevorzugt 0,5-10 Gew.%.

- 20 Für die Polymerisation der erfindungsgemäßen Polymerisate, die superabsorbierende Eigenschaften aufweisen können, kommen die bekannten Verfahren in Frage, wie z. B. Massepolymerisation, Lösungspolymerisation, Spraypolymerisation, inverse Emulsionspolymerisation und inverse Suspensionspolymerisation.
- 25 Bevorzugt wird die Lösungspolymerisation in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Die Lösungspolymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Der Stand der Technik weist ein breites Spektrum an Variationsmöglichkeiten hinsichtlich der Konzentrationsverhältnisse, Temperaturen, Art und Menge der Initiatoren als auch der Nachkatalysatoren auf. Typische Verfahren sind in den folgenden Patentschriften beschrieben, die
- 30 hiermit als Offenbarung des erfindungsgemäßen Verfahrens aufgenommen werden:
US 4 286 082, DE 27 06 135, US 4 076 663, DE 35 03 458, DE 40 20 780, DE 42 44 548, DE 43 23 001, DE 43 33 056, DE 44 18 818.

Als Säuregruppen enthaltende, ethylenisch ungesättigte Monomere kommen vorzugsweise aliphatische, gegebenenfalls substituierte C₂-C₁₀, vorzugsweise C₂-C₅-Carbonsäuren oder Sulfonsäuren in Frage wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Vinyllessigsäure, Vinylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure sowie deren Alkali- und/oder Ammoniumsalze oder deren Gemische vor. Bevorzugt wird Acrylsäure und deren Gemische sowie deren Alkali- und/oder Ammoniumsalze verwendet. Ferner ist es auch möglich, Monomere zu verwenden, die erst nach der Polymerisation zu Säuregruppen hydrolysiert werden, wie z. B. die entsprechenden Nitrilverbindungen.

10

Zur Modifizierung der Polymereigenschaften können gegebenenfalls bis zu 40 Gew.% weitere, von den säuregruppenhaltigen Monomeren unterschiedliche Monomere, die im wässrigen Polymerisationsansatz löslich sind, wie beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, (Meth)allylalkoholethoxylate und die Mono(Meth)acrylsäureester von mehrwertigen Alkoholen oder Ethoxylaten, verwendet werden.

Zusammen mit den o.g. Monomeren werden in geringen Anteilen vernetzend wirkende Monomere mit mehr als einer reaktionsfähigen Gruppe im Molekül mitpolymerisiert. Dabei entstehen teilvernetzte Polymerisate, die nicht mehr in Wasser löslich, sondern nur mehr quellbar sind. Als vernetzende Monomere seien beispielsweise bi- oder höherfunktionelle Monomere, wie z. B. Methylenbisacryl- bzw. -methacrylamid oder Ethylenbisacrylamid, genannt, ferner Allylverbindungen wie Allyl(meth)acrylat, alkoxyliertes Allyl(meth)acrylat mit vorzugsweise 1 bis 30 Mol Ethylenoxideinheiten Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxiethan, Triallylamin, Tetraallylethylen-diamin, Allylester der Phosphorsäure bzw. phosphorigen Säure, ferner die N-Methylolverbindungen von ungesättigten Amiden, wie z. B. von Methacrylamid bzw. Acrylamid und die abgeleiteten Ether sowie Ester von Polyolen und alkoxylierten Polyolen mit ungesättigten Säuren, wie Diacrylate oder Triacrylate z.B. Butandiol- oder Ethylenglykoldiacrylat, Polyglykol-di-(meth)acrylate, Trimethylolpropantriacyrat, Di- und Triacrylatester des, vorzugsweise mit 1 bis 30 Mol Alkylenoxid oxalkylierten (ethoxylierten) Trimethylolpropans, Acrylat- und Methacrylatester von Glycerin und Pentaerythrit, sowie des mit vorzugsweise 1 bis 30 Mol Ethylenoxid oxethylierten Glycerins und Pentaerythrits. Bevorzugt werden Triallylamin, Acrylate mehrwertiger Alkohole bzw. deren

Alkoxyate und Methallylalkoholacrylate bzw. deren Alkoxyate verwendet. Der Anteil an den vernetzenden Comonomeren liegt bei 0,01 bis 3,0 Gew%, bevorzugt bei 0,05 bis 2,0 Gew% und besonders bevorzugt bei 0,05 bis 1,5 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren.

5

Die gegebenenfalls vorgenommene Neutralisation der sauren Monomeren nach dem erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahren kann auf verschiedene Art und Weise durchgeführt werden. Zum einen kann die Polymerisation entsprechend der Lehre der US 4 654 039 direkt mit den sauren Monomeren durchgeführt werden, wobei die Neutralisa-
10 tion dann anschließend im Polymergel erfolgt. Bevorzugt werden die Säuregruppen der Monomere bereits vor der Polymerisation zu 20-95%, bevorzugt 50-80% neutralisiert und liegen dann bereits bei Beginn der Polymerisation als Natrium-, und/oder Kalium und/oder Ammoniumsalze vor. Zur Neutralisation werden bevorzugt solche Basen genommen, die keinen negativen Einfluß auf die spätere Polymerisation haben. Bevorzugt wird Natron-
15 und/oder Kalilauge und oder Ammoniak, besonders bevorzugt Natronlauge, genommen, wobei ein Zusatz von Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Natriumbicarbonat einen zusätzlichen positiven Effekt gemäß der Lehre der US 5 314 420 und der US 5 154 713 ausüben kann. Diese teilneutralisierte Monomerlösung wird vor dem Start der Polymerisation bei der adiabatischen Lösungspolymerisation auf eine Temperatur von unter 30°C,
20 bevorzugt unter 20°C gekühlt. Bei den anderen Polymerisationsverfahren werden die aus dem Stand der Technik bekannten Temperaturen eingehalten, wie sie aus der nachstehenden Literatur hervorgehen.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate können gegebenenfalls wasserlösliche natürliche
25 oder synthetische Polymere als Pflopfgrundlage in Mengen bis zu 30 Gew.% enthalten. Dazu zählen unter anderem teil- oder vollverseifte Polyvinylalkohole, Stärke oder Stärkederivate, Cellulose oder Cellulosederivate, Polyacrylsäuren, Polyglykole oder deren Gemische. Die Molekulargewichte der als Pflopfgrundlage zugesetzten Polymere müssen an die Gegebenheiten der Polymerisationsbedingungen angepaßt sein. So kann es z.B. im Falle
30 einer wässrigen Lösungspolymerisation aus Gründen der Viskosität der Polymerisatlösung erforderlich sein, Polymere mit niedrigen bis mittleren Molekulargewichten einzusetzen, wohingegen bei der Suspensionspolymerisation dieser Faktor eine untergeordnete Rolle spielt.

Neben Polymerisaten, die durch vernetzende Polymerisation teilneutralisierter Acrylsäure erhalten werden, werden bevorzugt solche verwendet, die durch Einsatz von Stärke oder Polyvinylalkohol als Pfropfgrundlage enthalten werden.

5

Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren kann durch verschiedene Bedingungen initiiert werden, wie z.B. durch Bestrahlung mit radioaktiven, elektromagnetischen oder ultravioletten Strahlen oder durch Redoxreaktion zweier Verbindungen, wie z.B. Natriumhydrogensulfit mit Kaliumpersulfat oder Ascorbinsäure mit Wasserstoffperoxid. Auch

- 10 der thermisch ausgelöste Zerfall eines sogenannten Radikalstarters wie beispielsweise Azobisisobutyronitril, Natriumperoxidisulfat, t-Butylhydroperoxid oder Dibenzoylperoxid ist geeignet. Ferner ist die Kombination von mehreren der genannten Starter bzw. Polymerisationsinitiatoren möglich.

- 15 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate erfolgt vorzugsweise nach zwei Methoden:

Nach der ersten Methode wird die teilneutralisierte Acrylsäure in wässriger Lösung in Gegenwart der Vernetzer und gegebenenfalls der Polymerzusätze durch radikalische

- 20 Polymerisation in ein Gel überführt, das dann zerkleinert und bis zum Erreichen eines pulverförmigen, rieselfähigen Zustandes getrocknet und gemahlen und auf die gewünschte Partikelgröße abgesiebt wird. Die Lösungspolymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Die Patentliteratur weist sowohl ein breites Spektrum an Variationsmöglichkeiten hinsichtlich der Konzentrationsverhältnisse, Temperaturen,
- 25 Art und Menge der Initiatoren als auch eine Vielzahl von Nachvernetzungsmöglichkeiten aus. Typische Verfahren sind in den folgenden Patentschriften beschrieben, deren Offenbarung hiermit als Referenz eingeführt wird:

US 4 076 663, US 4 286 082, DE 27 06 135, DE 35 03 458, DE 35 44 770, DE 40 20 780, DE 42 44 548, DE 43 23 001, DE 43 33 056, DE 44 18 818.

30

Auch das inverse Suspensions- und Emulsionspolymerisationsverfahren kann zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate angewendet werden. Nach dieser Verfahrensvariante wird eine wässrige, teilneutralisierte Acrylsäurelösung mit Hilfe von Schutzkol-

liden und/oder Emulgatoren in einem hydrophoben, organischen Lösungsmittel dispergiert und durch Radikalinitiatoren die Polymerisation gestartet. Die Vernetzer sind entweder in der Monomerlösung gelöst und werden mit dieser zusammen vorgelegt, oder aber separat und gegebenenfalls während der Polymerisation zugefügt. Die Zugabe von gegebenenfalls vorhandenen polymeren Pfropfgrundlagen erfolgt über die Monomerlösung oder durch direkte Vorlage in die Ölphase. Anschließend wird das Wasser azeotrop aus dem Gemisch entfernt und das Polymerprodukt abfiltriert sowie optional getrocknet.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate werden durch eine nachträgliche Oberflächenvernetzung in ihrem Eigenschaftsprofil verbessert, insbesondere auch in ihrer Flüssigkeitsaufnahme unter Druck, damit das bekannte Phänomen des "gel blocking" unterdrückt wird, bei dem angequollenen Polymerteilchen miteinander verkleben und eine weitere Flüssigkeitsaufnahme und Flüssigkeitsverteilung in den Absorptionsartikeln behindern. Während der Nachvernetzung werden die Carboxylgruppen der Polymermoleküle an der Oberfläche der Polymerisatteilchen mit Vernetzungsmitteln unter erhöhter Temperatur vernetzt. Verfahren zur Nachvernetzung sind u. a. in den nachstehenden Veröffentlichungen angegeben, wie z. B. in DE 40 20 780, in EP 317 106 und in WO 94/9043. Die dem Fachmann z. B. aus der US 5 314 420, Seite 8, Zeile 3-45 bekannten Oberflächenvernetzungsmittel können erfindungsgemäß alle vorteilhaft in Kombination mit einem während der Polymerisation verwendeten Vernetzer oder einer Kombination von Vernetzern eingesetzt werden. Diese Verbindungen enthalten in der Regel mindestens zwei funktionelle Gruppen, die zur Reaktion mit Carbonsäure- oder Carboxylgruppen befähigt sind. Dabei sind Alkohol-, Amin-, Aldehyd- und Carbonatgruppen bevorzugt, wobei auch Vernetzermoleküle mit mehreren verschiedenen Funktionen eingesetzt werden. Bevorzugt werden Polyole, Polyamine, Polyaminoalkohole, und Alkylencarbonate eingesetzt. Bevorzugt wird eines der folgenden Vernetzungsmittel eingesetzt: Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin, Polyglycerin, Propylenglykol, Diethanolamin, Triethanolamin, Polypropylenglykol, Blockcopolymere aus Ethylenoxyd und Propylenoxyd, Sorbitanfettsäureester, ethoxylierte Sorbitanfettsäureester, Trimethylolpropan, ethoxyliertes Trimethylolpropan, Pentaerythrit, ethoxyliertes Pantärythrit, Polyvinylalkol, Sorbit, Ethylencarbonat, Propylencarbonat. Besonders bevorzugt wird mit Polyolen und Ethylencarbonat als Oberflächenvernetzungsmittel gearbeitet. Das Vernetzungsmittel wird vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 30 Gewichtsprozent,

bevorzugt 0,1-10 Gewichtsprozent, bezogen auf das zu vernetzende Polymerisat, eingesetzt.

- Das Polymerisat wird nach der Polymerisation getrocknet, gemahlen und auf die für die
- 5 jeweils anwendungstechnisch günstige Kornfraktion abgesiebt und dann der Oberflächenvernetzung zugeführt. In manchen Fällen hat es sich jedoch auch bewährt, die Oberflächen-Nachvernetzer bereits vor der Trocknung des Polymergels bzw. vor der Zerkleinerung des teilweise oder überwiegend getrockneten Polymerisats zuzufügen. Eine erfindungsgemäß durchzuführende Nachvernetzung wird z. B. in der US 4 666 983 und
- 10 der DE 40 20 780 beschrieben, die als Referenz eingeführt werden. Der Zusatz der Nachvernetzer erfolgt häufig vorteilhafterweise auch in Form einer Lösung in Wasser, organischen Lösemitteln oder deren Mischungen, insbesondere dann, wenn geringe Mengen an Nachvernetzungsmittel angewandt werden. Geeignete Mischaggregate zum Aufbringen des Nachvernetzungsmittels sind z.B. Patterson-Kelley-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödigemischer, Ruberg-Mischer, Schneckenmischer, Tellermischer und
- 15 Wirbelschichtmischer, sowie kontinuierlich arbeitende senkrechte Mischer in denen das Pulver mittels rotierender Messer in schneller Frequenz gemischt wird (Schugi-Mischer). Nachdem der Oberflächenvernetzer mit dem vernetzten Polymerisat vermischt worden ist, wird zur Durchführung der Oberflächenvernetzungsreaktion auf Temperaturen von 60 bis
- 20 250 °C, bevorzugt auf 135 bis 200°C und besonders bevorzugt auf 150 bis 185°C erhitzt. Die Zeitdauer der Wärmebehandlung wird durch die Gefahr, daß das gewünschte Eigenschaftsprofil des superabsorbierenden Polymerisats infolge von Hitzeeinwirkung zerstört wird, begrenzt.
- 25 Für die Verarbeitung der Polymerisate als Superabsorber werden je nach Anwendungsfall unterschiedliche Siebfraktionen eingesetzt, so z.B. für Windeln zwischen 100 und 1000 µm, bevorzugt zwischen 150 und 850 µm. Diese Kornfraktion wird im allgemeinen durch Mahlung und Siebung vor und oder nach der Nachvernetzung hergestellt.
- 30 Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Cyclodextrine oder deren Derivate in Substanz, oder in einem Lösungsmittel gelöst, angewendet. Ein bevorzugtes Lösemittel ist Wasser, jedoch kommen auch Gemische aus Wasser und organische Lösemitteln zum Einsatz, wie Ethylalkohol, Azeton.

Die Zugabe der Cyclodextrinkomponente kann in verschiedenen Verfahrensstufen der Herstellung des erfindungsgemäßen Polymerisate erfolgen. Die Menge an Cyclodextrinen oder deren Derivaten, bezogen auf die Menge Polymerisat, beträgt 0,01-50 Gew.%, bevorzugt 0,1-30 Gew.%, besonders bevorzugt 0,5-10 Gew.%.

So kann die Zugabe zur Monomerlösung erfolgen. Dabei wird Cyclodextrin oder dessen Derivat direkt in die wässrige Monomerlösung vor deren Polymerisation zugegeben. Wird das erfindungsgemäße Polymerisat durch Suspensionspolymerisation hergestellt, so ist es auch möglich, daß Cyclodextrin in der Ölphase ganz oder teilweise vorzulegen und die Monomerlösung dazu zu dosieren. Wird nur ein Teil des Cyclodextrins vorgelegt, so kann der Rest über die Monomerlösung eingetragen werden.

Es ist auch möglich, die Cyclodextrinkomponente auf das nicht getrocknete Polymergel aufzubringen. Dabei wird Cyclodextrin oder dessen Derivat in Substanz oder gelöst in Wasser und/oder einem organischen Lösungsmittel auf das zerkleinerte Polymergel aufgebracht, vorzugsweise durch Aufsprühen und Vermischen.

Es ist jedoch auch möglich, das Polymergel zunächst zu trocknen, zu zerkleinern und anschließend Cyclodextrin oder dessen Derivat in Substanz oder gelöst in Wasser und/oder einem organischen Lösungsmittel auf das Pulver aufzutragen. Das resultierende Produkt kann direkt weiterverarbeitet oder getrocknet werden, um Lösungsmittel zu entfernen.

Es ist auch möglich, die Cyclodextrinkomponente auf das zerkleinerte und getrocknete Absorptionsmaterial während der Oberflächenvernetzung des Polymerisats zuzugeben. Geeignete Mischaggregate zum Aufbringen des Vernetzungsmittels und der Cyclodextrinkomponente sind z. B. Patterson-Kelley-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödigmischer, Ruberg-Mischer, Schneckenmischer, Tellermischer und Wirbelschichtmischer, sowie kontinuierlich arbeitende senkrechte Mischer in denen das Pulver mittels rotierender Messer in schneller Frequenz gemischt wird (Schugi-Mischer).

Es ist auch möglich, die Cyclodextrinkomponente auf das zerkleinerte, bereits oberflächenvernetzte Polymerisat aufzubringen. Für diese Verfahrensvariante werden erfindungsgemäß, vorzugsweise ionisch modifizierte Cyclodextrine in Substanz oder gelöst in Wasser und/oder einem organischen Lösungsmittel auf das vorzugsweise pulverförmige Polymerisat aufgesprüht und anschließend das Lösungsmittel verdampft.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es aber auch möglich, die Cyclodextrinkomponente in verschiedenen Stufen des Herstellungsprozesses einzubringen, um deren Wirkung gegebenenfalls zu optimieren. Dadurch ist es beispielsweise möglich, ein nicht modifiziertes Cyclodextrin bereits mit der Monomerlösung zu polymerisieren und im Zuge der Oberflächenvernetzung des Polymerisats ein ionisch modifiziertes Cyclodextrin an der Oberfläche des Polymerisats zu fixieren.

Es ist auch möglich, die Cyclodextrinkomponente bei einer weiteren Oberflächenvernetzung mit dem Polymerisat zu verbinden.

Es werden nach den erfindungsgemäßen Verfahren Endprodukte erhalten, in denen das Cyclodextrin oder dessen Derivat im synthetischen Polymer so eingebunden ist, daß die mit Wasser extrahierbare Menge an Cyclodextrin deutlich geringer ist als die tatsächlich im Endprodukt enthaltende Menge. Der extrahierbare Anteil an Cyclodextrinen unterschreitet bei den erfindungsgemäßen Produkten 85% der im Produkt vorhandenen Menge, bevorzugt 60%, besonders bevorzugt 45%.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate eignen sich aufgrund ihrer ausgezeichneten Absorptionsfähigkeit als Absorptionsmittel, die im Vergleich zu pulverförmigen Absorptionsmitteln ohne Cyclodextrin oder dessen Derivat, eine bessere Aufnahme von geruchsbelastigenden Verbindungen aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Polymere finden ihren Einsatz z. B. in Hygieneartikeln, die Körperflüssigkeiten, wie z. B. Urin aufsaugen können, oder in Verpackungsbereich von z. B. Fleisch und Fischprodukten. Dort nehmen sie unter Quellung und Ausbildung von Hydrogelen große Mengen an wäßrigen Flüssigkeiten und Körperflüssigkeiten, wie z.B. Urin oder Blut auf. Die erfindungsgemäßen Polymerisate werden direkt als Pulver in die

Konstruktionen zur Aufnahme von Flüssigkeiten eingearbeitet, oder vorher in geschäumten oder nicht geschäumten Flächengebilden fixiert. Derartige Konstruktionen zur Aufnahme von Flüssigkeiten sind beispielsweise Baby Windeln, Inkontinenzprodukte, saugfähige Einlagen in Verpackungseinheiten für Lebensmittel.

5

Darüber hinaus hat es sich gezeigt, daß sich die erfindungsgemäßen Absorptionsmittel hervorragend zur Einlagerung von Wirkstoffen geeignet sind. Die Haltbarkeit empfindlicher Wirkstoffe, beispielsweise gegen oxidativen Abbau, wird durch die Einlagerung in die erfindungsgemäßen Absorptionsmittel wesentlich verbessert.

10

Weiterhin finden die erfindungsgemäßen Polymere Anwendung bei der Pflanzenaufzucht und bei der Schädlingsbekämpfung in der Landwirtschaft. In der Pflanzenaufzucht sorgen die Polymere in der Nähe von Pflanzenwurzel für eine ausreichende Zufuhr von Flüssigkeit und von zuvor eingelagerten Nährstoffen und sind in der Lage diese über einen längeren Zeitraum zu speichern und wieder freizusetzen.

15

Bei der Schädlingsbekämpfung lassen sich in den erfindungsgemäßen Polymeren Wirkstoffe einzeln oder in Kombination von mehreren Wirkstoffen einlagern, die dann im Anwendungsfall Zeit und Mengenkontrolliert freigesetzt werden.

20

In den folgenden Beispielen, die auch die Herstellung erfindungsgemäß verwendeter ionischer Cyclodextrine umfassen, werden die Herstellung und Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymerisate erläutert.

25 Prüfmethoden der erfindungsgemäßen Polymerisate:

1) 1 g pulverförmiges Polymerisat wird mit 180 ml einer wässrigen Kochsalzlösung übergossen und 1h (alternativ 16h) bei Raumtemperatur gut gerührt. Anschließend wird durch ein Sieb filtriert und die Konzentration Cyclodextrin gemäß nachfolgender Methode bestimmt.

30 Die Methode beruht auf der Abnahme der Licht-Absorption (550 nm) einer alkalischen Phenolphthaleinlösung in Gegenwart von Cyclodextrin und kann wie von T. Takeuchi und T. Miwa, Chromatographia 1994, 38, 453, beschrieben, bestimmt werden.

Es wird die experimentell erhaltene Konzentration durch die theoretisch berechnete Konzentration dividiert. Die theoretische Konzentration läßt sich ermitteln aus der eingesetzten Menge Cyclodextrin in dem pulverförmigen Absorptionsmittel dividiert durch 180. Man erhält so den extrahierten Anteil an Cyclodextrin.

5

$$EA(CD) = \frac{\text{gefundene Konzentration (CD)}}{\text{theoretische Konzentration (CD)}}$$

EA(CD) Extrahierbarer Anteil von Cyclodextrin

10

2) Bestimmung der Aufnahme von geruchsbelästigenden Verbindungen

0,1g pulverförmiges Polymerisat werden mit 2 ml einer wässrigen Lösung (enthält 5 Gew.% Ethanol) der geruchsbelästigenden Verbindung versetzt und in einem 5 ml-fassenden Probengefäß verschlossen. Man läßt bei 40°C für 20 min stehen und untersucht per Head-Space GC quantitativ den Gehalt der geruchsbelästigenden Verbindung im Dampf-
raum über der Flüssigkeit gegen eine Nullprobe.

Beispiele:

20

Vergleichsbeispiel 1) nach Patentanmeldung WO 94/22500 bzw. WO 94/22501
9,850 g eines handelsüblichen pulverförmigen Absorptionsmittels (Favor®, Firma Stockhausen GmbH) werden mit 0,15 g festes β -Cyclodextrin (beta-W7-Cyclodextrin technisch, der Firma Wacker) gut durchmischt. Anschließend wird nach der angegebenen
Prüfmethode der extrahierbare Anteil an Cyclodextrin bestimmt.

EA = 93%

Vergleichsbeispiel 2) nach Patentanmeldung WO 94/22500 bzw. WO 94/22501

40 g Polyethylenglykol (Mw 3000) werden bei erhöhter Temperatur geschmolzen. Hierzu gibt man 40 g Cyclodextrin und homogenisiert die Mischung. 9,40 g eines handelsüblichen pulverförmigen Absorptionsmittels (Favor®, Firma Stockhausen GmbH) werden mit 0,6 g der Cyclodextrin/Polyethylenlenglycol-Lösung besprüht gut durchmischt und auf Raumtem-

peratur gekühlt. Anschließend wird nach der angegebenen Prüfmethode der extrahierbare Anteil an Cyclodextrin bestimmt.

EA = 89 %

5

Beispiel 1)

- 10 A) Eine wässrige Acrylsäure - Lösung (29,3 Gew.%) wird mit 1,2 Gew.%/Monomer eines Polyglykolacrylat-Vernetzergemisches vermischt und unter Rühren und Kühlen mit 50%-iger Natronlauge zu 60 Mol% teilneutralisiert. Die Lösung wird auf 7-8°C abgekühlt und mit Stickstoff für ca. 20 min. durchperlt. Die Polymerisation wird nach Zugabe von wäßrigen Lösungen von Natriumpersulfat, Wasserstoffperoxid und einem wasserlöslichen Azoinitiator mit Ascorbinsäure gestartet, worauf eine deutliche Temperaturerhöhung auf über 90°C stattfindet. Man erhält ein gelförmiges Produkt.
- 15 B) 50 g des getrockneten, gemahlenen und auf 150-800 µm abgesiebten Polymeren aus A) werden unter kräftigen Durchmischen mit einer Lösung aus 0,5 g Ethylencarbonat, 2 g Wasser und 4 g Aceton in einem Kunststoffgefäß benetzt und mit einem handelsüblichen Haushalts-Handmixgerät (Firma Krupps) gut durchmischt. Anschließend wird das benetzte Polymer für 30 Minuten in einem Ofen auf eine
- 20 Temperatur von 180°C erhitzt, wobei es oberflächenvernetzt wird.
- C) Man verfährt wie unter A) beschrieben. Zusätzlich werden der Monomerlösung aber 5 g Cyclodextrin beigelegt. Man erhält ein gelförmiges Produkt, dessen Weiterverarbeitung wie unter B) beschrieben erfolgt.
- 25 D) Das aus A) erhaltene cyclodextrinfreie Gel wird in einem Becherglas in eine 80°C heiße Lösung bestehend aus 10 g Cyclodextrin und 23,3 g Wasser getaucht, bis die Lösung in das Polymergel vollständig eingedrungen ist. Anschließend wird das Gel gewölft und bei 150°C getrocknet.

30 EA = 27 %, bestimmt nach der angegebenen Prüfmethode

- E) 50 g des getrockneten, gemahlenen und auf 150-800 mm abgesiebten Polymeren aus D) werden unter kräftigen Durchmischen mit einer Lösung aus 0,5 g Ethylencarbonat, 2 g Wasser und 4 g Aceton in einem Kunststoffgefäß benetzt und mit einem handelsüblichen Haushalts-Handmixgerät (Firma Krupps) gut durchmischt.
- 5 Anschließend wird das benetzte Polymer für 30 Minuten in einem Ofen auf eine Temperatur von 180°C erhitzt.

Der extrahierbare Anteil mit EA = 8 %, bestimmt nach der angegebenen Prüfmethode ist deutlich niedriger durch die Oberflächenvernetzung.

10

Beispiel 2)

- 50 g des gewölften, getrockneten, gemahlenen und auf 150-800 mm abgesiebten Polymeren aus Beispiel 1 A) werden unter kräftigen Durchmischen mit einer Lösung aus 0,5 g Ethylencarbonat, 1,5 g nicht modifiziertes Cyclodextrin und 8,5 g Wasser in einem
- 15 Kunststoffgefäß benetzt und mit einem handelsüblichen Haushalts-Handmixgerät (Firma Krupps) gut durchmischt. Anschließend wird das benetzte Polymer für 25 Minuten in einem Ofen zur Oberflächenvernetzung auf eine Temperatur von 175°C erhitzt.

EA = 80%, bestimmt nach der angegebenen Prüfmethode

20

Beispiel 3)

- F) In einem 500ml Dreihals Rundkolben werden 113,4 g β -Cyclodextrin in 200 g entionisiertes Wasser und 8 g einer wässrigen Natronlauge (50%-ig) suspendiert.
- 25 Man erwärmt diese Suspension bis zum Sieden, bis alles in Lösung gegangen ist. Unter kräftigem Rühren werden nun 34,4 g einer wässrigen Lösung DIMAPA-quat. (60%-ig) innerhalb 30 min zugetropft und für weitere 5h unter Rückfluß gerührt. Man kühlt die Lösung auf 5°C ab und stellt mit Salzsäure einen pH von 7 ein. Der Niederschlag wird filtriert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen des
- 30 Filterrückstandes wird der DS-Wert per Elementaranalyse auf 0,005 ermittelt. 50 g des gewölften, getrockneten, gemahlenen, nachvernetzten und auf 150-800 mm abgesiebten Polymeren aus Beispiel 1 B) werden unter kräftigen Durchmischen mit einer Lösung aus 0,5 g Ethylencarbonat, 1,5 g Cyclodextrinderivat gemäß F) und

7,3 g Wasser in einem Kunststoffgefäß benetzt und mit einem handelsüblichen Haushalts-Handmixgerät (Firma Krupps) gut durchmischt. Anschließend wird das benetzte Polymer für 25 Minuten in einem Ofen auf eine Temperatur von 175°C erhitzt, um es oberflächenzuvernetzen.

EA = 40%, bestimmt nach der angegebenen Prüfmethode.

Bestimmung der Gaskonzentration geruchsbelästigender Verbindungen.

Oberflächennachvernetzte Superabsorber aus vernetzter Polyacrylsäure mit Neutralisationsgraden von 60 bzw. 70 % wurden im Zuge einer zweiten Oberflächennachvernetzung mit unterschiedlichen Cyclodextrinen gemäß dem Verfahren nach Beispiel 3 modifiziert. Die Menge an Cyclodextrin ergibt sich aus nachfolgender Tabelle. Bei der Messung der geruchsbelästigenden Stoffe wurde als Blindprobe gemäß der angegebenen Prüfvorschrift ein Polymer ohne Cyclodextrin untersucht und die gefundene Gaskonzentration der geruchsbelästigenden Substanz mit 100% gleichgesetzt. Anschließend wurden Cyclodextrin-haltige Proben untersucht und die Gaskonzentration der geruchsbelästigenden Substanz bestimmt.

Geruchsstoff: Ethylfuran:

Gew. %-Anteil CD	Cyclodextrin-Derivat	Abnahme der Konzentration von Ethylfuran im Gasraum
10##	β -Cyclodextrin	72%
3##	β -Cyclodextrin	63%
3##	α -Cyclodextrin	68%
##: Absorber mit 60%iger Neutralisation der Säuregruppen		

Es ist klar zu erkennen, daß die Gaskonzentration von flüchtigen, in Wasser gelösten Substanzen nach Absorption durch die erfindungsgemäßen, Cyclodextrin enthaltenden Polymere abnehmen.

Analog zum Ethylfuran wurde ein schwefelhaltiger Geruchsstoff untersucht.

Zusätzlich wurde der Effekt von reinem Cyclodextrin (ohne Polymer) verfolgt. Man erkennt, daß schon ab einem Gehalt von 3% Cyclodextrin im erfindungsgemäßen Polymer eine deutliche Reduzierung der Gaskonzentration der schwefelhaltigen Verbindung erreicht werden kann.

Dotierung mit Furfurylmercaptan:

	Gew. %-Anteil CD	Cyclodextrin bzw. CD-Derivat	Abnahme der Konzentration von Furfurylmercaptan im Gasraum
10	10 #	β -Cyclodextrin	42%
	3 #	β -Cyclodextrin	51%
	3 #	α -Cyclodextrin	65%
	10 ##	β -Cyclodextrin	46%
15	3 ##	β -Cyclodextrin	18%
	3 ##	α -Cyclodextrin	28%
	1,5 #	Monochlortriazinyl β -Cyclodextrin	42%
	3 #	Monochlortriazinyl β -Cyclodextrin	49%
	100	β -Cyclodextrin	57%
20	100	α -Cyclodextrin	64%

#: Absorber mit 70%iger Neutralisation der Säuregruppen

##: Absorber mit 60%iger Neutralisation der Säuregruppen

Ausgezeichnete geruchsbindende Wirkung entfalten die erfindungsgemäßen Polymere , wenn das Cyclodextrin in den Polymeren eingeschlossen ist:

	Polymer gemäß Beispiel	CD-Anteil [Gew.%]	CD-Derivat	Abnahme der Konz. von Furfurylmercaptan im Gasraum [%]
	1 E	1,5	nicht modifiz.	72
30	1 E	3	nicht modifiz.	55
	3	3	nach Bsp.3 F	49

Patentansprüche

1. Absorptionsfähiges Polymerisat auf Basis von gegebenenfalls teilneutralisierten, monoethylenisch ungesättigten, Säuregruppen tragenden Monomeren, dessen Oberfläche nach der Polymerisation nachvernetzt wurde, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat Cyclodextrine und/oder Cyclodextrinderivate kovalent und/oder ionisch gebunden und/oder darin eingeschlossen enthält.
2. Polymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat 0,01 bis 50 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.%, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Polymerisat, Cyclodextrine und/oder Cyclodextrinderivate enthält.
3. Polymerisat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß maximal 85 Gew.% des Cyclodextrin- und/oder Cyclodextrinderivatanteils im Polymerisat extrahierbar sind.
4. Polymerisat nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der extrahierbare Anteil maximal 60 Gew.%, vorzugsweise maximal 45 Gew.% beträgt.
5. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat bis zu 40 Gew.% aus weiteren monoethylenisch ungesättigten von den Säuregruppen tragenden Monomeren unterschiedlichen Monomeren aufgebaut ist.
6. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat 0,05 bis 3 Gew.% eines vernetzenden Monomeren einpolymerisiert enthält.
7. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es bis zu 30 Gew.% eines wasserlöslichen, natürlichen oder synthetischen Polymeren ein- und/oder pfropfpolymerisiert enthält.

8. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es mit 0,1 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Polymerisat, einer Vernetzerverkomponente oberflächenvernetzt wurde.
9. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es als Cyclodextrine bzw. deren Derivate α , β , und/oder γ -Cyclodextrine bzw. deren Derivate enthält.
10. Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Cyclodextrine bzw. Cyclodextrinderivate über ethylenisch ungesättigte Gruppen kovalent mit dem Polymerisat verbunden sind.
11. Polymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Cyclodextrine bzw. deren Derivate über Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder quaternäre Aminogruppen mit dem Polymerisat ionisch verbunden sind.
12. Polymerisat nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Cyclodextrine bzw. Cyclodextrinderivate kationisch an das Polymerisat gebunden sind.
13. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten nach einem der Ansprüche 1 bis 12 durch radikalische Polymerisation einer wässrigen Lösung des ethylenisch ungesättigten Säuregruppen tragenden, gegebenenfalls teilneutralisierten Monomeren, gegebenenfalls bis zu 40 Gew.% weiteren monoethylenisch ungesättigten Comonomeren, vernetzenden Monomeren, und gegebenenfalls bis zu 30 Gew.% eines wasserlöslichen natürlichen oder synthetischen Polymeren, gegebenenfalls Isolierung, Zerkleinerung und Trocknung des Polymerisats, dadurch gekennzeichnet, daß das Cyclodextrin und/oder Cyclodextrinderivat bereits während einer Oberflächennachvernetzung des Polymerisats in diesem enthalten ist oder erst das oberflächenvernetzte Polymerisat mit einem ionischen Cyclodextrinderivat behandelt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Cyclodextrin und/oder das Cyclodextrinderivat vor oder während der Polymerisation der Monomeren eingebracht und/oder auf ein gegebenenfalls erhaltenes Hydrogel und/oder auf gegebenenfalls

gemahlenes und getrocknetes Polymerisat vor oder während einer Oberflächenvernetzung des Polymerisats aufgebracht wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Cyclo-dextrin bzw. das Cyclodextrinderivat in Substanz oder als Lösung zum Einsatz kommt.
16. Verwendung der Polymerisate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 als Absorptions-mittel für wässrige Flüssigkeiten, vorzugsweise zur Aufnahme von Körperflüssigkeiten, in gegebenenfalls geschäumten Flächengebilden, in Verpackungsmaterialien, bei der Pflanzenaufzucht oder als Bodenverbesserungsmittel.
17. Verwendung der Polymerisate gemäß Anspruch 16 in Hygieneartikeln.
18. Verwendung der Polymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 12 als Trägersubstanz und/oder Stabilisator für Wirkstoffe oder für Düngemittel, die gegebenenfalls retadiert abgegeben werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC./EP 99/03705

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F20/04 C08F251/00 A61L15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 195 33 269 A (BASF) 13 March 1997 (1997-03-13) page 5, line 47 -page 5, line 63; claim 1 ---	1-18
A	DE 44 40 236 A (WACKER-CHEMIE) 15 May 1996 (1996-05-15) ---	
A	WO 94 22501 A (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 13 October 1994 (1994-10-13) cited in the application -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "g" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 September 1999

Date of mailing of the international search report

01/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC./EP 99/03705

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19533269 A	13-03-1997	WO 9709354 A EP 0848722 A	13-03-1997 24-06-1998
DE 4440236 A	15-05-1996	AT 167889 T DE 59502705 D WO 9615187 A EP 0791033 A ES 2119496 T FI 971983 A JP 9511782 T NO 972148 A US 5777003 A	15-07-1998 06-08-1998 23-05-1996 27-08-1997 01-10-1998 10-06-1997 25-11-1997 09-05-1997 07-07-1998
WO 9422501 A	13-10-1994	US 5429628 A AU 692441 B AU 6366394 A CA 2157464 A EP 0691856 A JP 8508424 T NZ 263094 A SG 52314 A US 5714445 A	04-07-1995 11-06-1998 24-10-1994 13-10-1994 17-01-1996 10-09-1996 25-03-1998 28-09-1998 03-02-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC./EP 99/03705

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08F20/04 C08F251/00 A61L15/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08F A61L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 195 33 269 A (BASF) 13. März 1997 (1997-03-13) Seite 5, Zeile 47 -Seite 5, Zeile 63; Anspruch 1 ---	1-18
A	DE 44 40 236 A (WACKER-CHEMIE) 15. Mai 1996 (1996-05-15) ---	
A	WO 94 22501 A (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 13. Oktober 1994 (1994-10-13) in der Anmeldung erwähnt -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"a" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. September 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/10/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cauwenberg, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PC., EP 99/03705

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19533269 A	13-03-1997	WO 9709354 A EP 0848722 A	13-03-1997 24-06-1998
DE 4440236 A	15-05-1996	AT 167889 T DE 59502705 D WO 9615187 A EP 0791033 A ES 2119496 T FI 971983 A JP 9511782 T NO 972148 A US 5777003 A	15-07-1998 06-08-1998 23-05-1996 27-08-1997 01-10-1998 10-06-1997 25-11-1997 09-05-1997 07-07-1998
WO 9422501 A	13-10-1994	US 5429628 A AU 692441 B AU 6366394 A CA 2157464 A EP 0691856 A JP 8508424 T NZ 263094 A SG 52314 A US 5714445 A	04-07-1995 11-06-1998 24-10-1994 13-10-1994 17-01-1996 10-09-1996 25-03-1998 28-09-1998 03-02-1998